

전 방향족 폴리에스테르의 열 처리에 관한 연구

이 석 현 · 박 호 진*

아주대학교 공과대학 화공과 · *(주) 코오롱 기술연구소
(1987년 3월 7일 접수)

Study on the Thermal Treatment of a Wholly Aromatic Polyester

Suck-Hyun Lee and Ho-Jin Park*

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering Ajou University, Suwon, 170 Korea

**Kolon Research Institute, Koumi, 641 Korea*

(Received March 7, 1987)

요약: 클로로 히드로 퀴논 및 테레프탈산을 주로 하고 4,4'-비페놀과 이소프탈산을 소량 첨가시켜 축합 중합에 의하여 전 방향족 폴리에스테르를 합성하였다. DSC 및 X-선 회절 실험으로부터 이들 고분자가 열방성 액정임을 확인하였다. 다양한 분위기에서 열처리 시간을 변화시켜 열처리하였으며 열처리 공정의 시간-온도 관계를 검토하였다. 상기 시편을 DSC로 조사한 결과에 따르면 결정의 용점이나 피크면적은 점진적으로 열처리 시간이 길어짐에 따라 증가하였으며, 열처리 과정에서 일어나는 고상 중합 때문에 용융거동이 열처리 분위기의 영향을 많이 받았다. 한편, X-선 실험결과에 의하면 상기 열처리된 고분자는 Orthorhombic unit cell ($a : 6.4 \text{ \AA}$, $b : 4.6 \text{ \AA}$, $c : 23.1 \text{ \AA}$)을 가지며 이르 격자 상수를 확인하고 보다 더 정교하기 위해서는 더 많은 실험이 진행되어야 할 것으로 생각된다.

Abstract: A fully aromatic polyester based on chlorohydroquinone and terephthalic acid modified with 4,4'-biphenol and isophthalic acid was prepared by polycondensation reaction. These polymers showed thermotropic liquid crystal behavior, which was evidenced by DSC and X-ray diffraction experiments. Thermal treatment of these polymers was performed under various atmospheres as a function of annealing time and the time-temperature relationship of heat treatment process was examined. The experimental results examined by DSC showed that the peak temperatures are shifted progressively to higher temperature and the peak areas are increased by extending the annealing time. As a result of solid-state polymerization, the melting behavior of heat treated specimens depended significantly on the environmental conditions X-ray results revealed that a heat treated specimen has an orthorhombic unit cell ($a : 6.4 \text{ \AA}$, $b : 4.6 \text{ \AA}$, $c : 23.1 \text{ \AA}$) and further experiments should be undertaken to confirm and refine the tentatively proposed cell parameters.

서 론

열방성 액정을 보이는 완전 방향족 폴리에스테르에 관한 연구는 듀폰사에서 개발한 케블러 아라미드 섬유화 이후 급격히 증가하고 있는

며 최근에 이들의 일부는 예를들면 Dartco사의 상품명 Xydar나 Celanese사의 Vectra로써 산업화 되기도 하였다. 열방성 액정은 유방성 액정과 달리 용융가공이 가능하여 섬유형 뿐만아니라 엔지니어링 플라스틱으로 사용될 수 있는 유리한

위치에 있으나 Xydar만 하더라도 용점이 423°C로써 매우 높기 때문에 압출기에는 세라믹 가열기가 설치되어야 하고 사출금형의 온도는 240-280°C는 되어야 한다. 이러한 고융점의 단점을 줄이면서 기타 특성을 유지하려는 연구는 크게 보면 유연한 사슬 또는 비선형 단위체, 나프탈렌 유도체와 같은 Crankshaft 단위체, 방향족 고리에의 치환기 도입등의 접근을 시도하여 오고 있으나 그 결과는 선형 고분자에 비하여 기계적 특성이 떨어지는 것으로 알려져있다.^{2,3} 대표적 예로서 Morgan⁴이 합성한 방향족 폴리아미드인 Nomex 고분자는 동형의 선형 고분자인 케블러(인장강도 3620 MPa, 탄성률 83 GPa)에 비하여 인장강도 645 MPa, 탄성률 17.0 GPa로써 매우 낮지만 파단 신장도는 케블러 4.4%에 비하여 22%로써 월등히 높다.

열방성 액정 거동을 보이는 폴리에스테르도 비슷한 결과가 보고되고 있으며 이들은 작용기의 축합 반응이 용융 상태에서 일어나기 때문에 여러가지 단위체의 연속적인 조성 변화가 가능하여 좋은 연구 대상이 되고 있다. 본 연구실에서도 클로로 히드로 퀴논 및 테레프탈산을 주로하고 4-4-비페놀과 이소프탈산등의 비선형 단위체를 소량 첨가 시켜 얻은 전 방향족 폴리에스테르를 대상으로 그 합성법, 유연학적 특성등을 연구하여 이미 보고 하였다.^{5,6} 이번에 보고 될 내용은 주로 이들 고분자의 열처리에 관한 것으로 열처리 과정에서 수반되는, 재결정화를 초래하는 물리적 변화와 고상중합으로 일컬어지는 화학적 변화를 함께 검토 한 것이다.

실험방법

시 료

테레프탈산과 클로히드로 퀴논을 주 단위체로 한후 이소프탈산 및 4,4-비페놀을 소량 첨가하여 축합 공중합에 의하여 전 방향족 폴리에스테르를 합성하였다. 그 자세한 내용은 이미 보고 되었으며^{5,6} 고분자 0.4g을 P-클로로페놀 100ml에

용해한 후 45°C에서 측정된 inherent viscosity는 1.92 dl/g으로서 분자량은 상당히 높은것으로 예측된다.

열 처리

열처리는 일정 온도에서 실리콘 열중탕, 공기 중 전기로의 방법들을 구별하여 실시하였다. 열이력을 같게하기 위하여 일단 결정의 가장높은 융점보다 10°C높은 온도에서 3분간 처리한 후 급냉하여 사용하였다. 이들 시편을 적외선 분광분석 시편 제조기를 이용하여 0.5mm 두께의 얇은 필름 상태로 만들어 기하학적 형태를 같게 하였다.

용액점도

P-클로로 페놀에 녹여 inherent viscosity를 측정하였다. 측정온도는 45°C, 그리고 농도는 0.05-0.1g/dl 범위이었다. Oswald점도계를 saccharose 용액 40%로 보정하여 사용하였다.

열적성질

듀폰사 열분석기 모델 990, DSC cell을 사용하였으며 시료량은 일반적으로 10mg정도, 온도 변화 속도는 10°C/min, 그리고 50ml/min의 질소 기류하에서 측정하였다.

X-선회절

X-선 회절기 Rigaku Denki사 모델 D/MAX-II A를 사용하여 실험하였다. Cu target을 이용하여 측정하였으며 시편은 열처리 시편을 그대로 이용하거나 capillary rheometer로 부터 방사한 2가지 형태를 이용하였다.

결과 및 고찰

전 방향족 폴리에스테르의 열처리 과정은 화학 변화가 수반되기 때문에 단순히 물리적변화, 예를들면 결정의 용융이나 재결정화만 일어나는 과정보다는 훨씬 복잡하다. 열처리 과정의 주요 변수로 열처리 온도 및 시간외에도 결정화도, 말단기의 비, 시편의 기하학적 형태 특히 두께, 열처리 분위기를 들 수 있으며 이들을 복합적으로 구성하여 열처리 과정을 이해하고자 하였다.

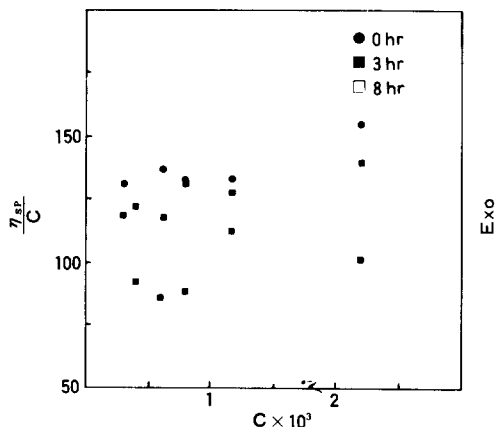


Fig. 1. Inherent viscosity as a function of concentration for the samples thermally treated in a silicon-oil bath at 270°C.

열처리 시간에 따른 용액점도의 변화

열처리 과정에서 일어나는 고상 중합을 용이하게 하기 위하여 열처리 시간과 온도와의 관계가 가장 핵심적인 변수로 알려져 있으며, 최종 온도는 용점보다 10°C-30°C 정도 낮은 것이 보통이다.² 본 연구에서는 열처리를 등온 과정으로부터 이해하기 위하여 온도를 고정시켰으며, 270°C 실리콘 중탕에서 열처리한 시편의 용액 점도를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 시간이 길어짐에 따라 환산점도 (η_{sp}/c)는 작아졌으며 농도에 따른 변화가 단순한 직선의 관계를 보이지 않았다. 측정치들의 묶은 농도에서의 분산도가 높기는 하였지만 열 처리에 따라 용액점도가 감소하는 현상은 재측정된 실험에서도 관측되었다.

열 처리에 의해 고상 중합이 일어난다면 분자량이 증가하는 것으로 예측되고 이때 용액 점도도 증가하여야 하나 상반된 결과를 보인 것이다. Porter 등⁷에 의하면 유방성(라이오 트로픽) 액정계에 있어서 메소젠의 농도 및 온도를 일정하게 유지하면 분자량이 증가함에 따라 용액 점도는 감소하는 것으로 보고하였다. 열방성(씨머트로픽) 액정인 공중합 폴리에스테르도 semi-rigid 사슬구조를 가지므로 그 가능성을 완전 배제할 수는 없을 것으로 생각되나 본 실험에서는 용액점도를

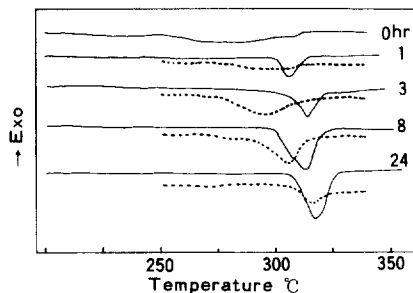


Fig. 2. DSC thermograms of the samples treated for different annealing times in a silicon-oil bath and in an oven at 270°C (dotted line).

측정키 위해 P-클로로 페놀을 150°C의 고온으로 가열하여 용질을 용해시켰으며 용해시간은 열처리 시간이 길어짐에 따라 길어졌기 때문에 용매에 의한 에스테르 결합의 분해가 더욱 가속화되어 점도가 감소한 것으로 보인다. 한편 P-클로로 페놀 이외에 hexafluoro isopropanol, trifluoroacetic acid 등 다른 용매들을 그대로 또는 혼합시켜 사용하여 시도하였으나 분자량의 증가에 따른 용해도의 감소때문에 용액점도 측정이 사실상 어려웠으며 앞으로 분자량측정의 새로운 방법이 모색되어야 할 것으로 생각된다.

용융거동

열처리 시간, 온도 그리고 열처리 분위기를 변화시키면서 DSC를 이용하여 녹는점(액정 형성 온도)을 조사하였다. Fig. 2는 270°C의 실리콘 중탕 및 공기 분위기의 전기로에서 열처리 시간을 1, 3, 8, 24시간 변화시켜 얻은 DSC thermogram이다. X-선 결과(다음 절 참조)에 따르면 결정화도는 매우 낮은 것으로 보이나 용점에 해당되는 300°C 이상에서 관측되는 DSC 피크는 비교적 뚜렷이 나타남을 볼 수 있다. 열처리 하지 않은 시편은 250°C 부근에서 녹기 시작하여 312°C에서 마지막 crystallite가 녹는, 용융 곡선이 매우 넓으나, 열처리 시간이 길어짐에 따라 곡선의 모양이 점점 날카로워지면서 그 면적은 증가해 간다. 피크 온도 또한 307°C로 부터 327°C까지 증가해 간다. 이 사실은 예측된 대로 열처리 시간이 경과하면서

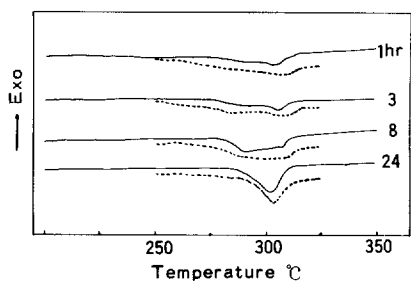


Fig. 3. DSC thermograms of the samples treated for different annealing times in a silicon-oil bath and in an oven at 250°C (dotted line).

결정의 크기가 커지고 결정 결점들이 제거된 때문이다.

한편 열처리 시편을 400°C까지 올린 후 재측정을 하면 피크가 열처리 전 시편의 것과 비슷하였다. 열처리 시편의 열 이력의 가역성은 열처리 과정에서 고분자 사슬의 퇴화는 일어나지 않았음을 의미한다.

동일한 실험을 공기분위기하의 전기로에서 열처리한 시편의 결과(점선)를 실리콘 중탕의 결과와 비교하면, 1.3시간 까지도 용융곡선은 넓고 시간이 길어져도 피크 온도는 실리콘 중탕 결과보다도 더 낮았다. 만일 열처리 과정에서 순전히 물리적 변화만 일어났다면 열처리 분위기의 영향이 나타나지 않을 것이나 위의 결과는 그 반대이다. 따라서 열처리 분위기에 따라 고상 중합의 정도가 달라지며 이는 다시 결정들 사이의 무정형 부분에서 일어나는 재결정화와 무관하지 않다는 것을 의미한다. 공기 분위기에서는 축합반응에서 생기는 응축물의 제거가 빠르지 않으므로 고상 중합 속도가 느려지기 때문에 쉽게 이해될 수 있다.

Fig. 3의 결과는 같은 실험을 250°C에서 실시한 것이다. 250°C에서는 고상 중합의 속도가 느려서 24시간 정도의 열처리 시간으로는 분위기 영향이 나타나지 않은 것을 가리키며 이 사실은 위의 해석을 지지한다고 볼 수 있다.

Fig. 4에는 290°C, 310°C 공기 분위기에서 열처

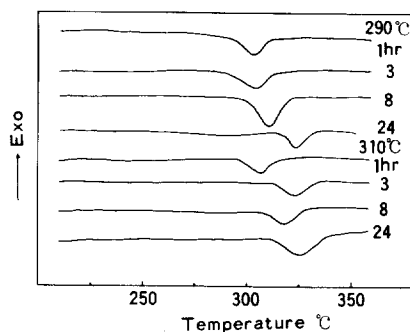


Fig. 4. DSC thermograms of the samples treated for different annealing times in an oven at two temperatures 290°C and 310°C.

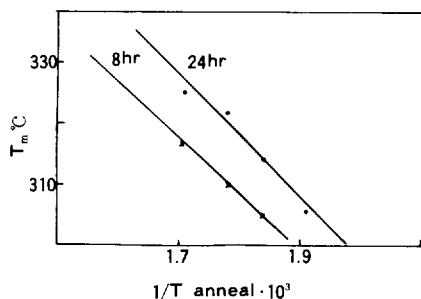


Fig. 5. Plot of T_m vs annealing temperatures for the samples annealed for 8 and 24 hours.

리한 결과를 나타내었다. 실리콘 중탕은 상기의 고온에서 비등으로 인하여 장시간 열처리가 불가능하였다. Fig. 2과 3에 나타난 270, 250°C 결과와 함께 검토하면 같은 시간에 일어나는 용융 피크의 이동은 온도가 높을수록 크게 나타났다. 피크가 비교적 좁고 날카로운 24시간과 8시간후의 용융 피크 온도의 이동을 열처리 온도의 역수로 도사하였다 (Fig. 5).

Fig. 5에 의하면 8시간동안 열처리 한 결과와 24시간 동안 열처리 한 결과의 기울기가 비슷하게 나타났으며 이 사실은 열처리 온도를 낮게하고 열처리 시간을 길게 하거나 열처리 온도를 높히는 대신 열처리 시간을 짧게 하거나 동일한 결과를 초래할 수 있음을 의미하며 시간과 온도의 위와같은 등가 관계로부터 열처리 공정의 최적화

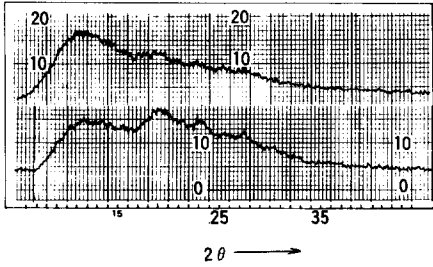


Fig. 6. X-ray diffractograms of the samples : a) quenched from the melt after annealing at 320°C for 10 min(upper) and b) heat treated at 290°C for 24 hours (lower).

를 기할 수 있을 것이다.

한편 용융온도의 열처리 온도에 대한 의존성과 단순 고상중합 반응 즉 확산이 지배하는 중합반응 속도 상수의 온도 의존성을 함께 고려하면 열처리 과정에는 고상 중합 뿐만 아니라 용융온도 이동에 관련되는 재결정 과정이 복합적으로 연결된 것으로 생각된다.

X-선 회절

액정상 고분자의 X-선 회절은 많은 연구가 보고 되었으며 특히 네마틱 액정상의 특징은 등방성 액체에서 흔히 나타나는 분자간 간격 4-6 Å에 상응하는 넓은 각에서의 halo와 분자내의 치환기 등의 반복된 단위의 주기에 해당하는 소각에서의 diffuse ring으로 구성된다.^{9,10}

Fig. 6에는 320°C에서 급냉시킨 즉 액정상으로 여겨지는 시편과 290°C에서 24시간 열처리한 시편의 X-선회절을 나타내었다. 네마틱 액정상의 구조를 볼 수 있으며 2개의 ring이 날카롭지 못한것은 측면으로나 분자축으로의 질서도가 없다는 것을 의미한다. 이들의 상대적인 회절강도는 powder 시편이나 섬유상 시편에서 달랐으며 그것은 네마틱 상에서의 배향도에 기인하는 것이다. 그리고 열처리한 시편은 5개의 피크를 확인할 수 있으며 이들 피크의 위치로부터 만일 orthorhombic 격자로 가정한다면 a=6.4 Å, b=4.6 Å, 그리고 3.7 Å부근에서 나타나는 피크는 (110), 3.2 Å은 (200), 2.8 Å 부근은 (210)로 확인되어 근사적인

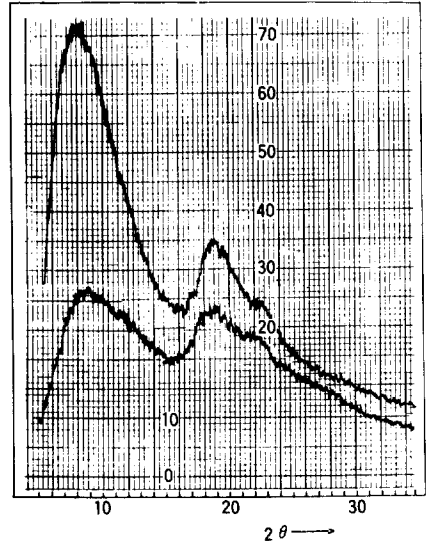


Fig. 7. X-ray diffractogram of the fiber specimens spun from capillary rheometers at 290°C. Perpendicular to fiber axis(upper) and parallel to fiber axis(lower)

unit cell 상수로 결정하였다. 한편, 열처리 시간이 길어짐에 따라 이들 피크가 뚜렷하여 졌으나 8시간이 경과한 후 부터는 회절도는 크게 달라지지 않았다. Fig. 7에는 capillary rheometer에서 방사한 섬유 시편의 회절을 나타내었다. 배향도는 높지 않으나 12.5Å에서의 강한 피크는 fiber repeat 와 관련이 있으며, 4성분계 공중합체임을 감안하면 fiber 주기는 23.1 Å가 가능한 값이 된다. 이를 토대로 결정격자내의 chain conformation은 유추될 수도 있으나, 열처리에 따른 구조 변화의 이해는 배향된 섬유시편의 적도선, 자오선 방향의 회절점을 정확하게 측정함으로써 가능 할 것으로 보이며 체계적인 검토가 추후 뒤따르게 될 것이다.

결 론

용융상태에서 비등방성을 띄는 전 방향족 폴리에스테르계를 택하여 열 처리에 따른 열적 특성을 조사하였다. DSC 및 X-선 회절 결과로부터 액정 형성을 확인하였으며 비선형 단위체의 도입

으로 액정 형성 온도가 300°C 부근으로 낮아졌다. 열 처리에 따른 시편의 용융 피크는 열처리 시간, 온도, 분위기에 따라 그 크기나 이동되는 정도가 달랐으며 특히 동일한 기하학적 시편을 사용하였음에도 불구하고 분위기의 영향이 크게 나타난 것은 무정형 부분에서 일어나는 고상 중합과 불완전한 결정의 용융·재결정 과정이 무관하지 않음을 시사한다.

X-선 결과에 따르면 열처리 시간이 길어짐에 따라 피크의 수는 많아지고 점점 날카로와 지는 경향을 발견하였으나, 전체적인 결정화도는 매우 낮았다. 한편 이들 열처리 시편의 피크로부터 근사적인 격자상수 (orthorhombic $a=6.4 \text{ \AA}$, $b=4.6 \text{ \AA}$, $c=23.1 \text{ \AA}$)를 정량하였으나 열 처리에 따른 정량적인 구조 변화 연구는 추후 수행 될 예정이다.

알림 : 본 연구를 위하여 재정적 지원을 하여 주신 과학재단에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Tae-Shung Chung, *Polym. Eng. & Sci.*, **26**,

901(1986).
 2. A Cifferri., W. R. Krigbaum, and R. B. Meyer, "Polymer Liquid Crystal", Acad. Press, New York (1982).
 3. L. Lawrence Chapoy, "Recent Advances in Liquid Crystalline Polymers", Elsevier Appl. Sci. Publishers LTD 1985.
 4. P. W. Morgan, *Macromolecules*, **10**, 138(1977).
 5. Y. I. Mok, H. C. Choi, and S. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **6**, 384(1982)
 6. S. H. Lee and H. C. Choi, *Polymer (Korea)*, **8**, 335(1984).
 7. A. C. Griffin, J. F. Johnson and R. S. Porter, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **110**, 75(1984).
 8. P. E. M. Allen and C. R. Patrick, "Kinetics and Mechanisms of Polymerization Reactions", Chap 2. Ellis Horwood LTD (1974).
 9. R. F. Gould, "Mesomorphic Order in Polymers", ACS (1978).
 10. M. G. Doff and J. E. McIntyre, "Advances in Polymer Science", Ed. M. Gordon, Springer-Verlag (1984).